

Additional Surface Conductance of the Thin Porous Surface Layer of a Colloidal Particle

N. I. Zharkikh*, X. Pendze**, and S. S. Dukhin***

* *Institute of Biocolloid Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences, pr. Vernadskogo 42, Kiev, 252680 Ukraine*

** *Jennes Hall, University of Maine, Orono, Maine 04469, USA*

*** *Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry, Ukrainian Academy of Sciences, pr. Vernadskogo 42, Kiev, 252680 Ukraine*

Received March 14, 1994

Abstract – Additional surface conductance is the excess of total surface conductance over the conductivity of a diffuse electrical layer. The theoretical calculation of this value is based on a concept of the porous surface layer of a colloidal particle. The charge of the porous layer is described by the Stern–Langmuir isotherm. Specific calculations have been performed for the special case of a thin porous layer when the dependence of the potential on the layer thickness can be neglected. When the layer is strongly charged, the additional surface conductance is low compared to the surface conductance of a diffuse layer, but when the layer charge is small, the additional surface conductance predominates. The effect of low-frequency dispersion of the dielectric constant must be used for the measurements of the low values of surface conductance.

INTRODUCTION

Currently, the important contribution of the surface conductance of colloidal particles to the total pattern of electrokinetic phenomena is beyond question. Numerous direct and indirect experimental data (electrical conductivity, electrophoresis, dispersion of the dielectric constant) for different objects distinctly indicate that the surface layer of dispersed particles is characterized by increased electrical conductivity. Theoretical phenomenological models were developed to enable the prediction of the influence of surface conductance on the effects listed above (and, vice versa, they allow the calculation of unknown surface conductance from the measurements of these effects).

The physical models of surface conductance that must reveal the factors that determine surface conductance (and, vice versa, the internal properties of surface that can be judged from the conductivity) are less elaborated. For a long time, the Bickerman formula [1] was the only result of this type:

$$K_{SB} = \frac{2F^2 C}{RT\kappa} (D^+ (e^{-\zeta/2} - 1) + D^- (e^{\zeta/2} - 1)), \quad (1)$$

where $\kappa = \sqrt{\frac{8\pi F^2 C}{\epsilon RT}}$ is the reciprocal Debye radius, D^+ and D^- are the diffusion coefficients of cations and anions, and ζ is the dimensionless electrokinetic potential (from now on, we use the dimensionless potential that depends on a dimensional potential $\zeta = F\tilde{\zeta}/RT$). The Bickerman mechanism is of a general nature, as is the diffuse electrical double layer itself. However, analysis of the results of numerous electrostatic measure-

ments in terms of equation (1) showed [2] that, for a variety of objects, only a small part of the surface conductance observed can be derived from measured zeta-potentials. Thus, total surface conductance K_S can be represented in the form

$$K_S = K_{SA} + K_{SB}, \quad (2)$$

where K_{SB} is the Bickerman surface conductance described by equation (1) and K_{SA} is the additional surface conductance whose nature must be revealed.

The model of Dukhin and Semenikhin [3] suggests that additional surface conductance is realized in the hydrodynamically immobile part of a diffuse electrical double layer. Thus, total surface conductance is given by formula (1), including the total jump of potential in the electrical double layer Ψ_δ that exceeds electrokinetic potential ζ . This model can be improved on the basis of an assumption that the mobility of ions in the hydrodynamically immobile layer are lower than in the bulk.

In this work, we study another model – additional surface conductance is realized in the so-called porous surface layer (gel layer) surrounding colloidal particles. Lyklema [4] was the first to introduce the concept of a porous surface layer to explain the results of measurements of the surface charge. In subsequent works [5, 6], this model was elaborated to fit the titration of suspensions. However, until now, it has seldom been used in the theory of electrokinetic phenomena (in particular, of surface conductance).

GENERAL FORMULATION OF THE PROBLEM

Consider an electrolyte of arbitrary composition that contains ions with an algebraic charge z_i (z_i are positive for cations and negative for anions) in concentra-

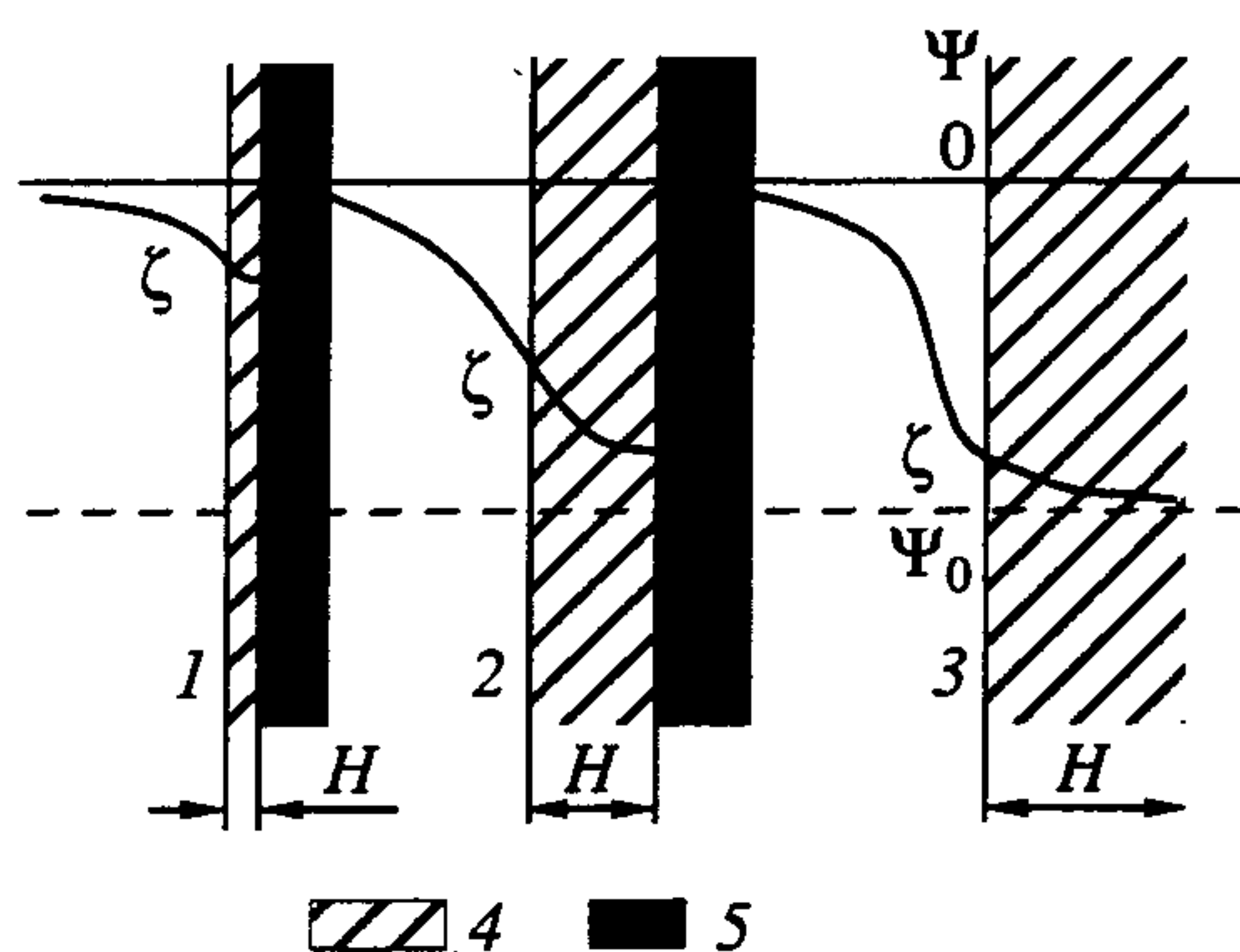


Fig. 1. The potential distribution in a surface layer: (1) thin isopotential gel-layer, (2) gel-layer of intermediate thickness, (3) infinitely thick gel-layer, (4) gel-layer, (5) the particle bulk impermeable to ions.

tions C_i ($i = 1 \dots N$, N is the number of ion types). This solution is in equilibrium with the flat porous layer of H thickness that covers the particle impermeable to ions. Ions can be adsorbed in the porous layer according to equation [7]

$$A_i = \frac{Q_i K_i C_i e^{-z_i \Psi}}{1 + K_i C_i e^{-z_i \Psi}}, \quad (3)$$

where K_i is the constant of adsorption affinity for ion i , Q_i is the concentration of adsorption sites for ion i , and Ψ is the electric potential. Assume that adsorbed ions are characterized by the diffusion coefficient D_{is} which is less than the bulk diffusion coefficient D_i . Then, the additional surface conductance is given by the equation

$$K_{SA} = \frac{F^2}{RT} \sum z_i^2 D_{is} \int_0^H A_i(x) dx, \quad (4)$$

(from now on, the sign \sum means summation over all types of ions $\sum = \sum_{i=1}^N$).

To calculate the integrals in (4) that are equal to the ion excess in a porous layer, we must determine a potential profile from the Poisson–Boltzmann equation and corresponding boundary conditions.

It is intuitively clear that the key parameter determining the potential profile in the surface layer is the thickness of the electrical double layer in gel: when the surface layer thickness is considerably greater than the thickness of the double layer, almost the entire surface layer has the same potential, known as the Donnan potential. This potential corresponds to electroneutral gel: due to its value and sign the potential hinders the adsorption of strongly adsorbed ions with a high affinity to the surface (potential-determining ions), and pro-

motes the adsorption of ions with a low affinity. An equation for the Donnan potential Ψ_D is

$$\sum z_i A_i(\Psi_D) = 0. \quad (5)$$

Even when the potential inside a surface layer of moderate thickness is less than the Donnan potential (Fig. 1), the latter is the important and convenient parameter determining the surface layer behavior.

When the thickness of the surface layer is much less than the double layer thickness, the potential inside this layer is almost constant (formally, this fact follows from the absence of surface charge at the solid–gel interface; i.e., the potential derivative at this point is zero). This surface layer may be called isopotential.

ISOPOTENTIAL SURFACE LAYER: QUALITATIVE ANALYSIS

The potential of an isopotential surface layer is the same as the ζ -potential and always less than the Donnan potential. In this case, the concentration of the potential-determining ions (these ions in the diffuse part of a double layer are coions) exceeds the concentration of counterions. The difference between the concentrations depends on the ratio of the adsorption affinities of coions and counterions. When this ratio is high, the ζ -potential and the ratio of the concentrations are also high, indicating virtually that, in this case, counterions are excluded from the surface layer and its charge depends only on coions. When the difference between the affinities is small, the ζ -potential is also low, and the concentrations of coions and counterions differ only slightly; i.e., quasi-equivalent adsorption takes place [8].

Additional surface conductance will be observed only when the mobilities of the ions adsorbed in a surface layer differ from zero. In our opinion, there is no reason to exclude *a priori* such a possibility both for coions and counterions. To simplify analysis, we assume that all these mobilities are the same: $D_{is} = D_s$. Then, the additional surface conductance is proportional to the sum of the absolute values of the charges of all the adsorbed ions (the sum of adsorptions for ions of all types when only ions of valency 1 are present).

Thus, when the ζ -potential is high, the additional surface conductance is proportional to the charge of the surface layer, but this charge, in turn, equals the electrokinetic charge of the diffuse part of the electrical double layer; this latter charge determines the Bickerman component of total surface conductance. Thus, the additional surface conductance for sufficiently strongly charged particles is expected to be, at least, commensurable with the Bickerman surface conductance. However, more probably, the additional surface conductance will be less than the Bickerman surface conductance because of the low mobility of ions in the surface layer.

When the ζ -potential is low and quasi-equivalent adsorption is realized, the sum of adsorptions can

essentially exceed their difference; i.e., the surface layer charge that equals the electrokinetic charge can constitute only a small part of the total number of the charge carriers in the surface layer. In this case, the additional surface conductance will strongly predominate over the Bickerman conductance, and the measurements of surface conductance provide direct information on the surface layer properties.

Thus, in studying surface conductance of the particle with a thin surface layer, we have two different situations for high and low ζ -potentials. In the first case, the Bickerman surface conductance predominates over additional surface conductance; in the second case (low ζ -potential), the additional surface conductance can predominate. The next section is devoted to quantitative considerations of this reasoning.

ISOPOTENTIAL SURFACE LAYER: QUANTITATIVE CONSIDERATION

We simplify the general adsorption equation (3) by using the Henry approximation. Assume that concentrations of ions are so small that we can neglect the isotherm saturation:

$$A_i = Q_i K_i C_i e^{-z_i \Psi} = G_i C_i e^{-z_i \Psi}, \quad (6)$$

where $G_i = Q_i K_i$. For further simplicity, assume that the charges of all ions in the system are either +1 or -1. (These simplifications make it possible to isolate the specific features from many other parameters inherent to this problem in its initial form.) We denote

$$C_0 = \sum_{z_i=+1} C_i = \sum_{z_i=-1} C_i;$$

$$S^\pm = \sum_{z_i=\pm 1} G_i C_i; \quad T^\pm = \sum_{z_i=\pm 1} D_{iS} G_i C_i.$$

Attention must be drawn to the strong degeneration of the initial problem: the charge of the surface layer is expressed in terms of two combined parameters (S^+ and S^-) and the additional surface conductance, in terms of four such parameters (S^\pm and T^\pm) at any number of ion types, whereas the total number of parameters amounts to $2N$. This specific feature of the problem under consideration essentially hinders restoration of the original characteristics of the individual ion types because usually, in analyzing experimental data, no less than four types of ions (the cation and the anion of the reference electrolyte, hydrogen ions, and hydroxyls) must be taken into account.

By equating the charge of the surface layer to the charge of the diffuse electrical double layer, we obtain an equation for the ζ -potential [8]:

$$\frac{4\pi F^2 H}{RT} (S^+ e^{-\zeta} - S^- e^{\zeta}) = 2\epsilon \kappa \sinh(\zeta/2) \quad (7)$$

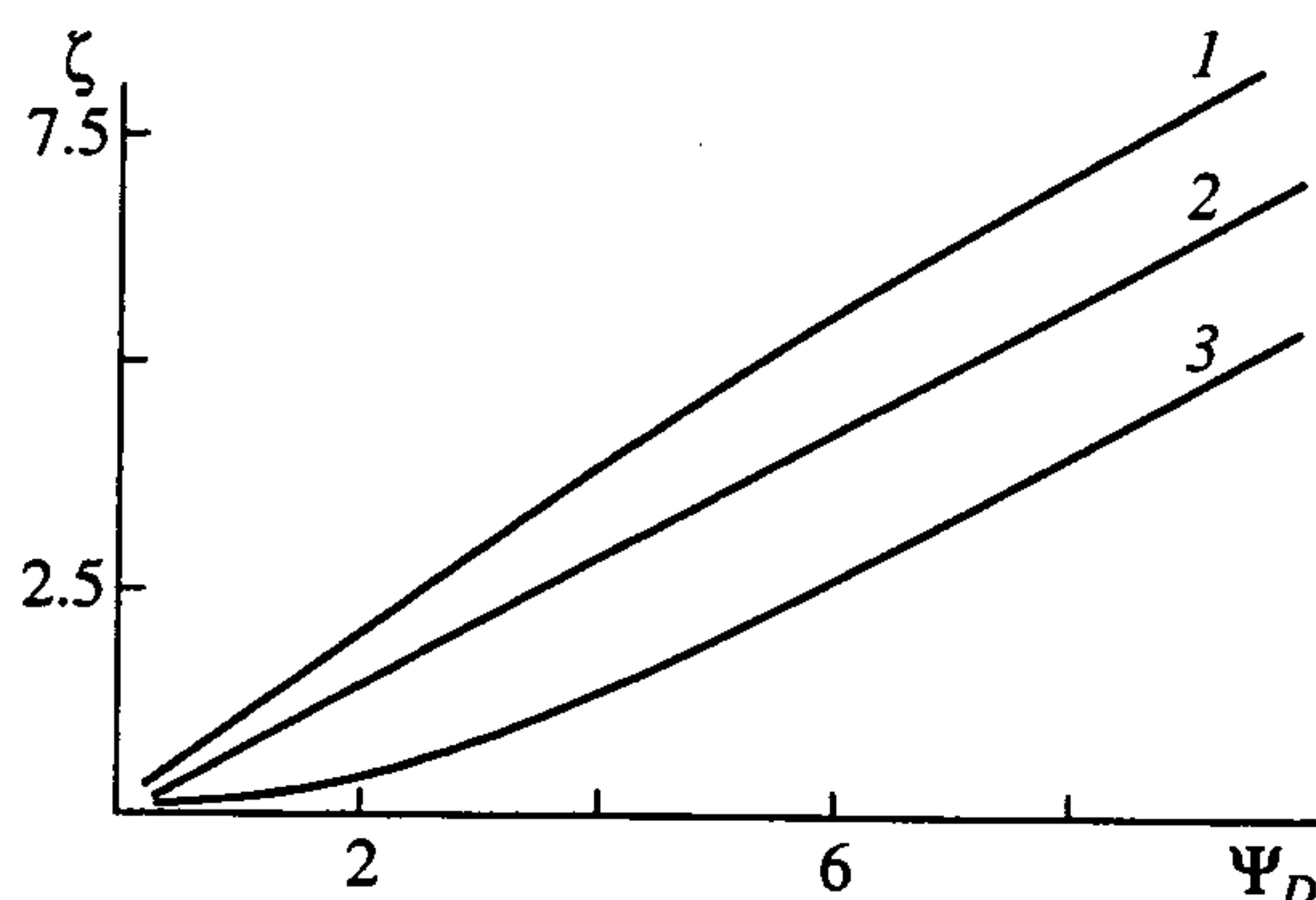


Fig. 2. The dependence of the ζ -potential of a thin surface layer on the Donnan potential and v parameter: $v = (1) 0.1$, $(2) 1$, and $(3) 10$.

or

$$\sinh(\Psi_D - \zeta) = v \sinh(\zeta/2); \quad v = \frac{2C_0}{\kappa H \sqrt{S^+ S^-}}. \quad (8)$$

In deriving equation (8), we used the equation for the Donnan potential (5). Taking into account the above designations, we can write the latter in the form

$$S^+ e^{-\Psi_D} = S^- e^{\Psi_D}; \quad \Psi_D = \frac{1}{2} \ln(S^+/S^-).$$

The dependence of the ζ -potential on Ψ_D and v parameters is shown in Fig. 2. Note that this dependence is linear at $v = 1$; when the Donnan potential is constant, the ζ -potential increases as v decreases, i.e., as the thickness of the surface layer increases.

The expression for additional surface conductance takes the form

$$\begin{aligned} K_{SA} &= \frac{F^2 H}{RT} (T^+ e^{-\zeta} + T^- e^{\zeta}) \\ &= \frac{2F^2 H D_S}{RT} \sqrt{S^+ S^-} \cosh(\Psi_D - \zeta), \end{aligned} \quad (9)$$

and the Bickerman component of surface conductance (1) develops an appearance

$$K_{SB} = \frac{4F^2 C_0 D}{RT \kappa} [\cosh(\zeta/2) - 1], \quad (10)$$

(here all bulk values for diffusion coefficients are additionally assumed to be the same: $D_i = D$).

The ratio of these two parts of surface conductance is

$$\begin{aligned} \frac{K_{SA}}{K_{SB}} &= \frac{D_S \cosh(\Psi_D - \zeta)}{D v [\cosh(\zeta/2) - 1]} \\ &= \frac{D_S \sqrt{1 + v^2 \sinh^2(\zeta/2)}}{D v [\cosh(\zeta/2) - 1]}. \end{aligned} \quad (11)$$

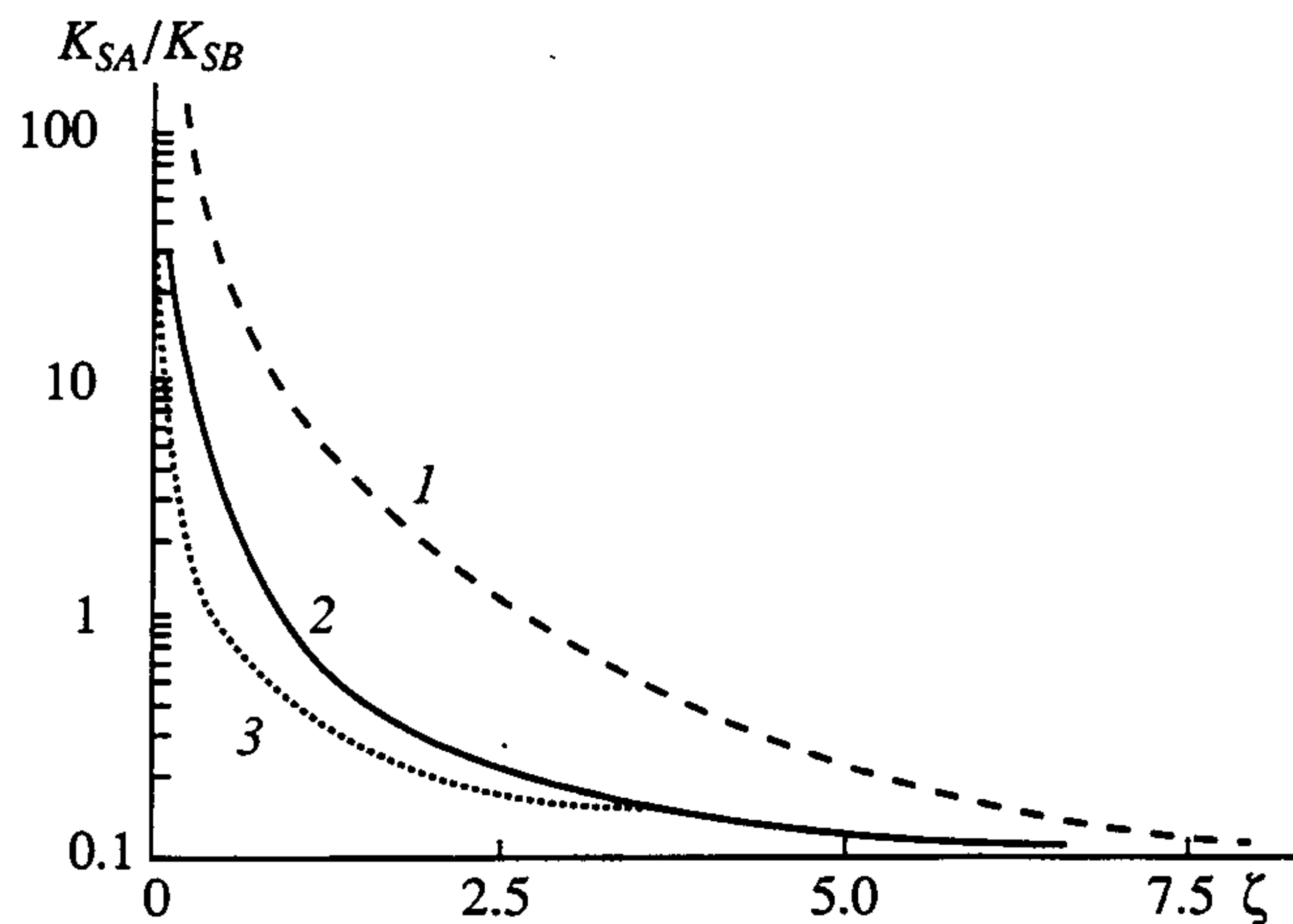


Fig. 3. The dependence of the ratio between the additional surface conductance K_{SA} and the Bickerman surface conductance K_{SB} on the ζ -potential and v parameter: $v = (1) 0.1$, $(2) 1$, and $(3) 10$.

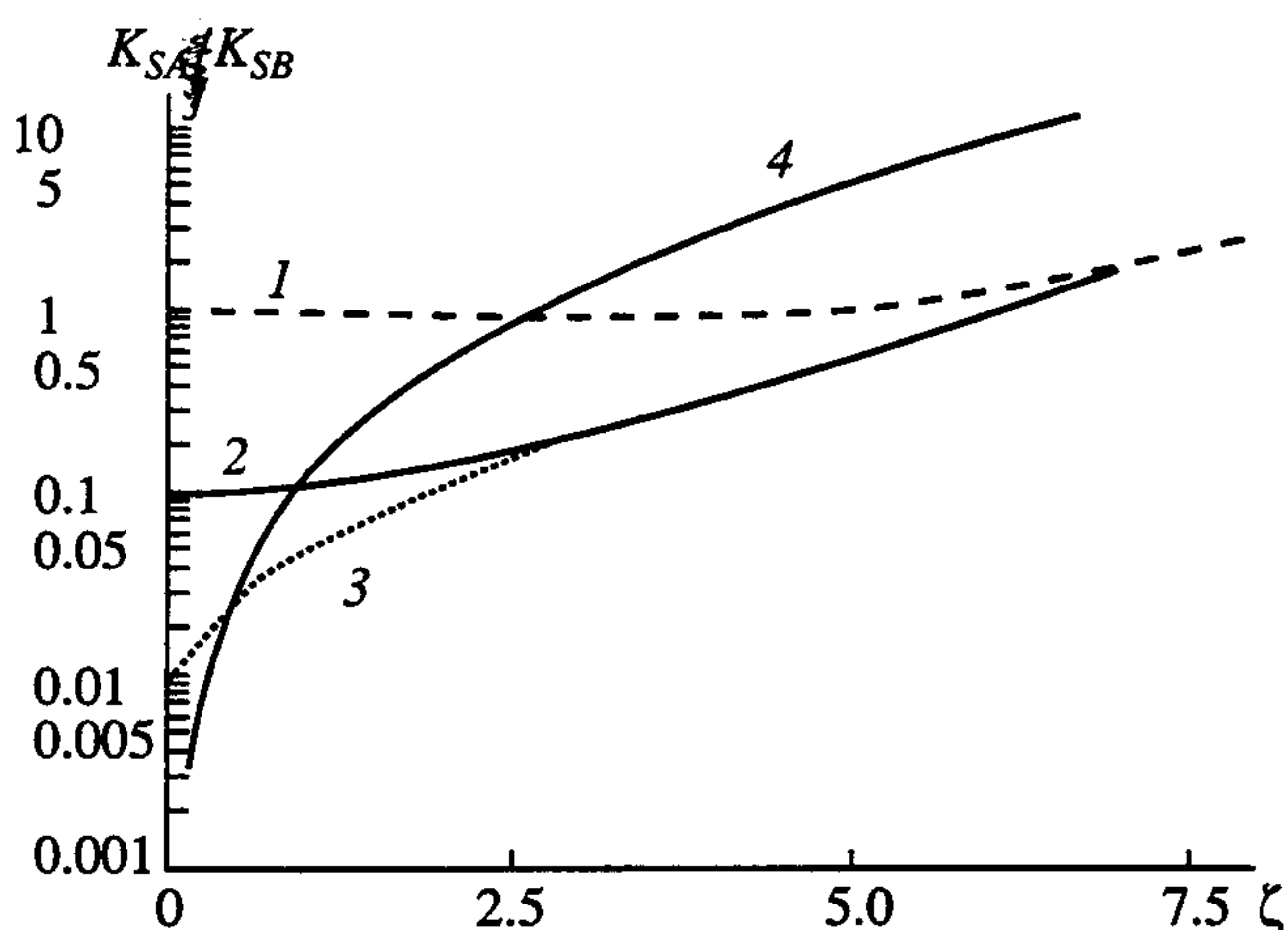


Fig. 4. The dependence of $(1 - 3)$ the additional surface conductance K_{SA} and (4) the Bickerman surface conductance K_{SB} on the ζ -potential and v parameter: $(1) 0.1$, $(2) 1$, and $(3) 10$.

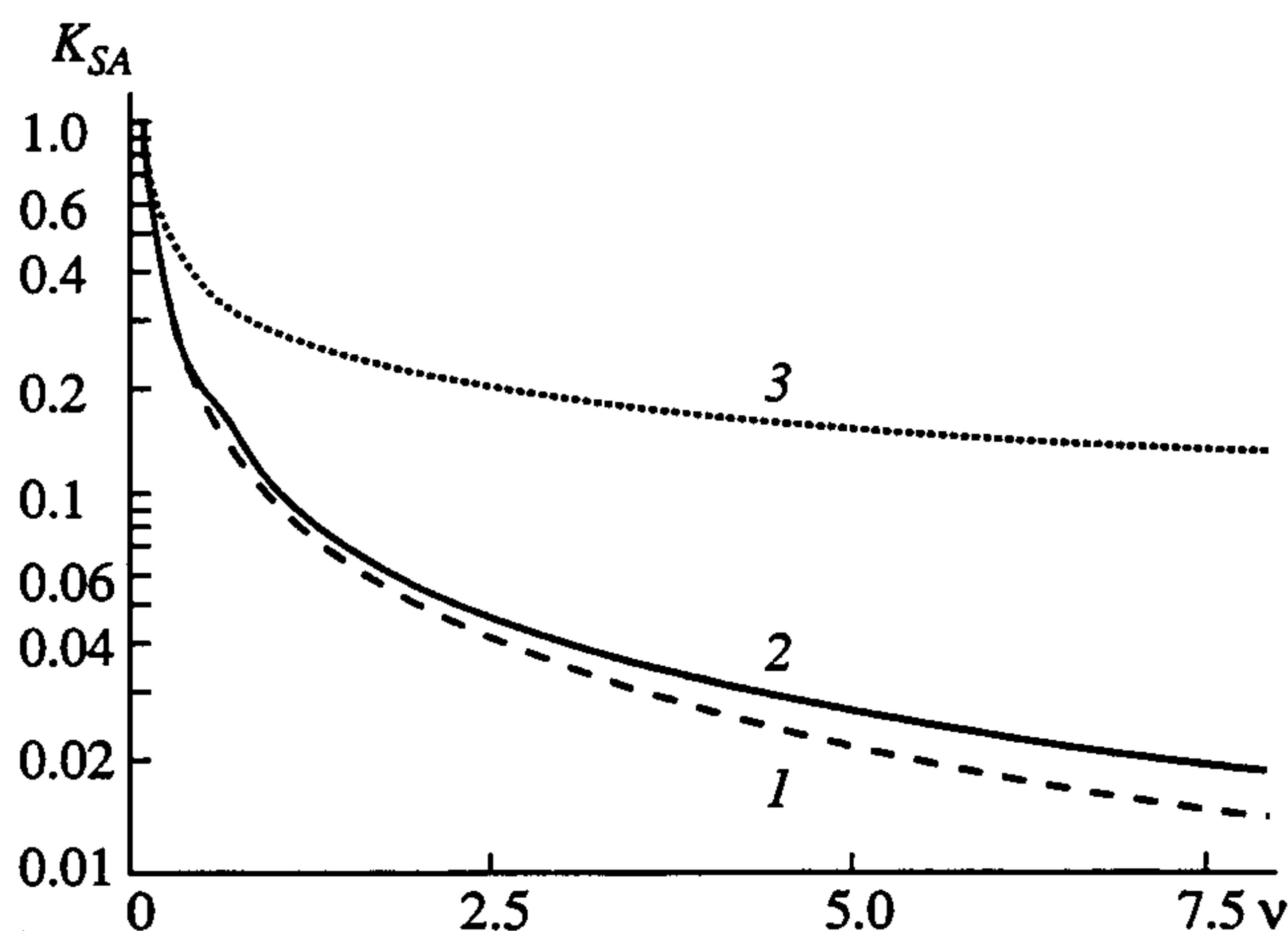


Fig. 5. The dependence of the additional surface conductance K_{SA} on the v parameter and the Donnan potential: $\Psi_D = (1) 0.25$, $(2) 1$, and $(3) 5$.

The latter equation is obtained in terms of equation (7). The limiting value for this ratio at a high ζ -potential is

$$\left. \frac{K_{SA}}{K_{SB}} \right|_{\zeta \gg 1} = \frac{D_S}{D}.$$

Thus, the additional surface conductance of a thin, strongly charged surface layer is always lower than the Bickerman surface conductance of the diffuse electrical double layer. Figure 3 shows dependence (11) at arbitrary Ψ_D values. The curves correspond to hundredfold variations of v ; i.e., the concentration varies 10000 times. These changes result, however, in rather slight variations in the K_{SA}/K_{SB} ratio (the ratio between the maximum and minimum values does not exceed 5 at $\zeta = 0.25$). We can assume, therefore, that the ratio shown in Fig. 3 is independent of the electrolyte concentration and is determined only by the Donnan potential; i.e., by the ratio of adsorption affinities. As is seen from Fig. 3, the Bickerman component predominates at $\zeta < 2$ and the additional surface conductance, at $\zeta > 2$ (this ratio increases infinitely as v decreases because, at the isoelectric point the Bickerman component equals zero and the additional surface conductance has a finite value).

Consider more thoroughly the behavior of K_{SA} and K_{SB} values (Figs. 4 and 5). When they are considered as functions of ζ -potential, the Bickerman surface conductance is independent of the v parameter, which characterizes the internal properties of the surface layer. This value increases proportionally to ζ^2 at low ζ -potentials and proportionally to $e^{\zeta/2}$ at high ζ -potentials. Two linear portions of the curve on the plot (Fig. 4) in half-logarithmic coordinates correspond to these limiting cases.

The additional surface conductance evidently depends on the diffusion coefficient of ions in the surface layer (for convenience of analysis, we put $D_S/D = 0.1$; this dependence is not shown on the plots). The dependence of the additional surface conductance on v (this parameter has no explicit physical meaning) is much more complicated (Fig. 5). v increases slowly as the C_0 concentration decreases, it increases as the surface layer thickness decreases, and decreases slowly when the Henry constants G^\pm increase. As is seen from Fig. 5, the additional surface conductance increases as v decreases; this increase is especially high at low v values. Generally, it may be concluded that an increase in the layer thickness increases the additional surface conductance.

ISOPOTENTIAL SURFACE LAYER AND OTHER MODELS

The model of the isopotential surface layer that adsorbs the potential-determining ions is not the only possible model for the additional surface conductance. The model of a charged adsorption monolayer [2] and

the model of a surface with mosaic charges [9 - 11] are being considered in literature.

Formally, the monolayer model and the thin surface layer model cannot be distinguished because, in both models, the adsorbed ions are in equal conditions at the same potential. The difference between them is as follows: in the monolayer model, the maximum charge (and, therefore, the maximum additional surface conductance) is limited by the stoichiometric capacity of the monolayer (20 \AA^2 per ion for quartz [6]), whereas the charge of the surface layer of low, but finite thickness, in fact, can have any value. It is important that the monolayer model has no free parameter that can provide the high additional surface conductance independent of the surface potential value. This fact means that, at high surface potentials, the additional surface conductance is strongly connected with the Bickerman surface conductance. Thus, when the high values of the ζ -potential and of the additional surface conductance are observed simultaneously, we can unambiguously conclude that we are not concerned with a monolayer (with a thin surface layer).

A model of the surface with mosaic charges is required to explain the additional surface conductance observed in the vicinity of the isoelectric point at very low ζ -potentials. According to Zhukov, the surface must contain fixed charges with opposite signs in quite equal amounts (which provide the low surface potential). The diffuse plates surroundings these fixed charges produce, according to the Bickerman mechanism, a surface conductance whose values depend on the total adsorption of ions of all types, but not on the mean surface potential. The mathematic theory corresponding to this model is rather complicated because we must consider the polarization of each individual fixed charge in detail. We suppose that the model considered in this paper, which allows quasi-equivalent adsorption and finite surface conductance at a low surface potential, is a rational alternative for the model of mosaic charges. Physically, the quasi-equivalent adsorption implicitly supposes that a surface has a mosaic charges and the distance between them is close to the distance between adsorbed ions. The contribution of the concentration polarization of the individual adsorbed ions decreases when the adsorption increases and the sizes of mosaic sites decrease. Therefore, these two models can be considered as independent approximations based on similar physical ideas. The relation between them may be the subject of further investigation.

POSSIBLE MEASUREMENTS OF THE ADDITIONAL SURFACE CONDUCTANCE

The main methods of measurement of surface conductance are conductometry, which registers the contribution of particles to the total electric conductivity of a suspension, and low-frequency dielectric dispersion, which measures the frequency dependence of the particle contribution to the dielectric constant of the suspen-

sion. To recover a phenomenological parameter – the surface conductance – from these measurements, the theoretical models are needed. They are well developed for particles with a thin electrical double layer ($\kappa a > 30$, where a is the radius of a spherical particle). The conductometric theory indicates that the surface conductance is included in the measured effect as a Rel parameter:

$$\text{Rel} = K_s / (K a),$$

where K is the electrical conductivity of the dispersion medium. The Rel value appears in the equations of the conductometric theory as a polynomial and, therefore, very low Rel values cannot be detected together with bulk conductivity, whereas very high Rel values are slightly detectable because of saturation. In fact, the Rel values can be reliably measured by the conductometric method when they are within the $0.2 < \text{Rel} < 5$ range.

We denote the dimensionless surface conductance as \tilde{K}_s :

$$K_s = \tilde{K}_s K / \kappa.$$

Then, the expression for Rel takes the form:

$$\text{Rel} = \tilde{K}_s / (\kappa a).$$

The inequality $\text{Rel} > 0.2$ corresponds to the inequality

$$\tilde{K}_s \geq 0.2 \kappa a \geq 6;$$

this value is the minimum surface conductance that can be reliably measured by using conductometry.

Low-frequency dielectric dispersion depends on the surface conductance in a different way. According to [12], the maximum relative increase in the dielectric constant of a suspension $\Delta\epsilon/\epsilon$ is

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{9}{16} \alpha (\kappa a)^2 \frac{\text{Rel}^2}{(1 + \text{Rel})^2},$$

where α is the volume fraction of the particles. Taking into account that the dependence $\Delta\epsilon/\epsilon$ on the volume fraction is linear up to $\alpha = 0.1$ and the minimum measurable value of $\Delta\epsilon/\epsilon$ is 0.001, we obtain

$$\tilde{K}_s \geq 0.1.$$

Thus, the effect of low-frequency dielectric dispersion is far more sensitive to low values of the surface conductance and, therefore, it has some advantages especially at relatively high concentrations of an electrolyte.

THE ADDITIONAL SURFACE CONDUCTANCE OF THE ADSORPTION LAYER OF A POLYELECTROLYTE

The area of application of the above theory is not restricted to classical colloids (oxides): the description of the surface layer and, in particular, of the additional

surface conductance of biocolloids is of great interest. Biocolloids can be considered surfaces covered by a more or less thick layer of a polyelectrolyte, and impermeable to ions. In this area, and in the field of porous surfaces, in general, strong emphasis is placed on the studies of the structure of an equilibrium electrical double layer [13]. In this work, the structure of the electrical double layer was studied in a more general and complex way compared to our article: the possibility of fixed (independent of the ion concentration in solution) charges existing both on the solid-gel interface and in the gel bulk was considered. In studying the polyelectrolyte adsorbed layer, Mishchuk and Dukhin acknowledge the small jump in the potential in the adsorbed layer. In our work, we assume that this jump can be neglected. Our model of the formation of the gel-layer charge based on the concept of the equilibrium exchange of ions between the solution and the gel is directly applicable to ampholytes and slightly dissociated polyelectrolytes. Most of the proteins and other polyelectrolytes of natural origin fall into this category. The choice of the parameters corresponding to the polyelectrolyte adsorbed layers for the model under consideration and a detailed investigation of the relevant cases can be the subject of an individual paper.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the International Association for the Promotion of Cooperation with Scientists from the Independent States of the Former Soviet Union, and to the Ukrainian State Committee of Science and Tech-

nology for financial support of this study. S.S. Dukhin also thanks the University of Maine and Penkem Inc. (USA) for their assistance in this study.

REFERENCES

1. Bickerman, J., *Trans. Faraday Soc.*, 1940, vol. 36, p. 154.
2. Kijlstra, J., van Leuven, M.D., and Lyklema, J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, vol. 88, p. 3441; Rosen, L.A., Baygents, J.C., and Saville, D.A., *J. Chem. Phys.*, 1993, vol. 98, p. 4183.
3. Dukhin, S.S. and Semenikhin, S.M., *Kolloidn. Zh.*, 1970, vol. 32, no. 3, p. 366.
4. Lyklema, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1968, vol. 18, p. 341.
5. Perram, J., Hunter, R., and Wright, H., *Austr. J. Chem.*, 1974, vol. 27, p. 461.
6. Klein, J., *Colloids Surf.*, 1990, vol. 51, p. 371.
7. Healy, T. and White, L., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1978, vol. 9, p. 303.
8. Martynov, G.A., *Kolloidn. Zh.*, 1978, vol. 46, no. 6, p. 958.
9. Zhukov, A.N., *Kolloidn. Zh.*, 1982, vol. 44, no. 1, p. 122.
10. Zhukov, A.N. and Varzhel', V.I., *Kolloidn. Zh.*, 1982, vol. 44, no. 3, p. 450.
11. Zhukov, A.N. and Varzhel', V.I., *Kolloidn. Zh.*, 1985, vol. 47, no. 2, p. 399.
12. Dukhin, S.S. and Shilov, V.N., *Dielektricheskie Yavleniya i Dvoynoi Sloi v Dispersnykh Sistemakh i Elektrolitakh* (Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes), Kiev: Naukova Dumka, 1972.
13. Mishchuk, N.A. and Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.*, 1987, vol. 49, no. 2, p. 276.

УДК 541.18:537+541.183.24

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТОНКОГО ПОРИСТОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КОЛЛОИДНОЙ ЧАСТИЦЫ

© 1994 г. Н. И. Жарких*, Х. Пендзе**, С. С. Духин***

* Институт биокolloидной химии Академии наук Украины

252680 Киев, проспект Вернадского, 42

** Мейнский университет, Дженнес Холл, Ороно, Майн 04469, США

*** Институт коллоидной химии и химии воды Академии наук Украины

252680 Киев, проспект Вернадского, 42

Поступила в редакцию 14.03.94 г.

Дополнительная поверхностная проводимость (ДПП) – это избыток общей поверхностной проводимости (ОПП) над проводимостью диффузного электрического слоя. Теоретический расчет этой величины строится на основе представления о пористом поверхностном слое коллоидной частицы. Заряд пористого слоя описывается изотермой Штерна–Ленгмюра. Конкретные расчеты выполнены для частного случая тонкого пористого слоя, когда можно пренебречь изменением потенциала по его толщине. Показано, что сильно заряженный слой дает малую добавку к поверхностной проводимости (ПП) диффузного слоя, а при малом заряде слоя ДПП преобладает. Отмечено, что для измерения малых значений ПП следует использовать эффект низкочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости.

ВВЕДЕНИЕ

Важная роль поверхностной электропроводности коллоидных частиц в общей картине электрокинетических явлений в настоящее время не подлежит сомнению. Многочисленные прямые и косвенные экспериментальные данные (электропроводность, электрофорез, дисперсия диэлектрической проницаемости), собранные для разнообразных объектов, ясно показывают, что поверхностный слой дисперсных частиц обладает повышенной электропроводностью. В настоящее время достаточно развиты теоретические модели феноменологического уровня, позволяющие предсказать влияние заданной ПП на перечисленные выше эффекты (и наоборот, позволяющие рассчитать неизвестную поверхностную проводимость по измерениям этих эффектов).

Значительно меньше сделано в области физического моделирования самого процесса ПП, которое должно ответить на вопрос: чем определяется та или иная величина ПП (и наоборот: о каких внутренних свойствах поверхности можно судить на основании знания этой проводимости). Долгое время единственным результатом такого рода была формула Бикермана [1]:

$$K_{SB} = \frac{2F^2 C}{RT\kappa} (D^+ (e^{-\zeta/2} - 1) + D^- (e^{\zeta/2} - 1)), \quad (1)$$

где $\kappa = \sqrt{\frac{8\pi F^2 C}{\epsilon RT}}$ – обратный дебаевский радиус,

D^\pm – коэффициенты диффузии катионов и анио-

нов, ζ – безразмерный электрокинетический потенциал (здесь и далее в работе будет использоваться безразмерный потенциал, связанный с размерным $\tilde{\zeta}$ соотношением $\zeta = F\tilde{\zeta}/RT$). Механизм Бикермана является настолько же общим, насколько общим является сам диффузный двойной электрический слой (ДЭС). Однако интерпретация результатов многочисленных электроповерхностных измерений показала [2], что для большинства объектов наблюдаемый дзета-потенциал способен объяснить посредством формулы (1) лишь небольшую долю наблюдаемой ПП. Таким образом, ОПП K_S можно представить в виде

$$K_S = K_{SA} + K_{SB}, \quad (2)$$

где K_{SB} – бикермановская ПП (БПП), определяемая формулой (1), K_{SA} – ДПП, природу которой необходимо выяснить.

В модели Духина–Семенихина [3] полагается, что ДПП реализуется в гидродинамически неподвижной части диффузного двойного электрического слоя. Таким образом, полная ПП дается формулой (1), в которую входит полный скачок потенциала в ДЭС Ψ_δ , превышающий электрокинетический потенциал ζ . Эта модель может быть обогащена за счет предположения, что подвижности ионов в гидродинамически неподвижном слое меньше объемных значений.

В данной работе мы будем изучать другую модель, в рамках которой ДПП реализуется в так называемом пористом поверхностном слое (иначе гель-слое), покрывающем коллоидные частицы.

Представление о пористом поверхностном слое впервые было введено Ликлемой [4] для объяснения измерений поверхностного заряда. С тех пор появился ряд работ, развивающих эту модель применительно к процессу титрования суспензий [5, 6], однако в теории электрокинетических явлений (в частности, ПП) эта модель до сих пор использовалась очень слабо.

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим электролит произвольного состава, содержащий ионы с алгебраическим зарядом z_i (z_i положительны для катионов и отрицательны для анионов) в концентрациях C_i ($i = 1 \dots N$, N – число сортов ионов). В равновесии с этим раствором находится плоский пористый слой толщиной H , покрывающий непроницаемый для ионов объем частицы. Ионы могут адсорбироваться в пористом слое согласно уравнению [7]

$$A_i = \frac{Q_i K_i C_i e^{-z_i \Psi}}{1 + K_i C_i e^{-z_i \Psi}}, \quad (3)$$

где K_i – константа адсорбционного сродства для иона i ; Q_i – концентрация адсорбционных центров для иона i ; Ψ – электрический потенциал. Предположим, что адсорбированные ионы имеют коэффициент диффузии D_{is} , меньший чем объемный коэффициент D_i . Тогда величина дополнительной ПП выразится формулой

$$K_{SA} = \frac{F^2}{RT} \sum z_i^2 D_{is} \int_0^H A_i(x) dx, \quad (4)$$

(знак \sum здесь и далее означает суммирование по всем сортам ионов: $\sum \cdot = \sum_{i=1}^N \cdot$).

Чтобы вычислить интегралы в (4), равные избыткам ионов в пористом слое, мы должны рассчитать профиль потенциала из уравнения Пуассона–Больцмана и соответствующих краевых условий.

Интуитивно ясно, что ключевым параметром, определяющим профиль потенциала в поверхностном слое, является толщина ДС в геле: если толщина поверхностного слоя намного превышает толщину ДС, практически весь поверхностный слой имеет постоянный потенциал, называемый доннановским потенциалом. Этот потенциал соответствует электронейтральности фазы геля: его величина и знак таковы, что он препятствует адсорбции сильно адсорбирующихся ионов, имеющих высокое сродство к поверхности (потенциалопределяющих ионов) и способствует адсорбции

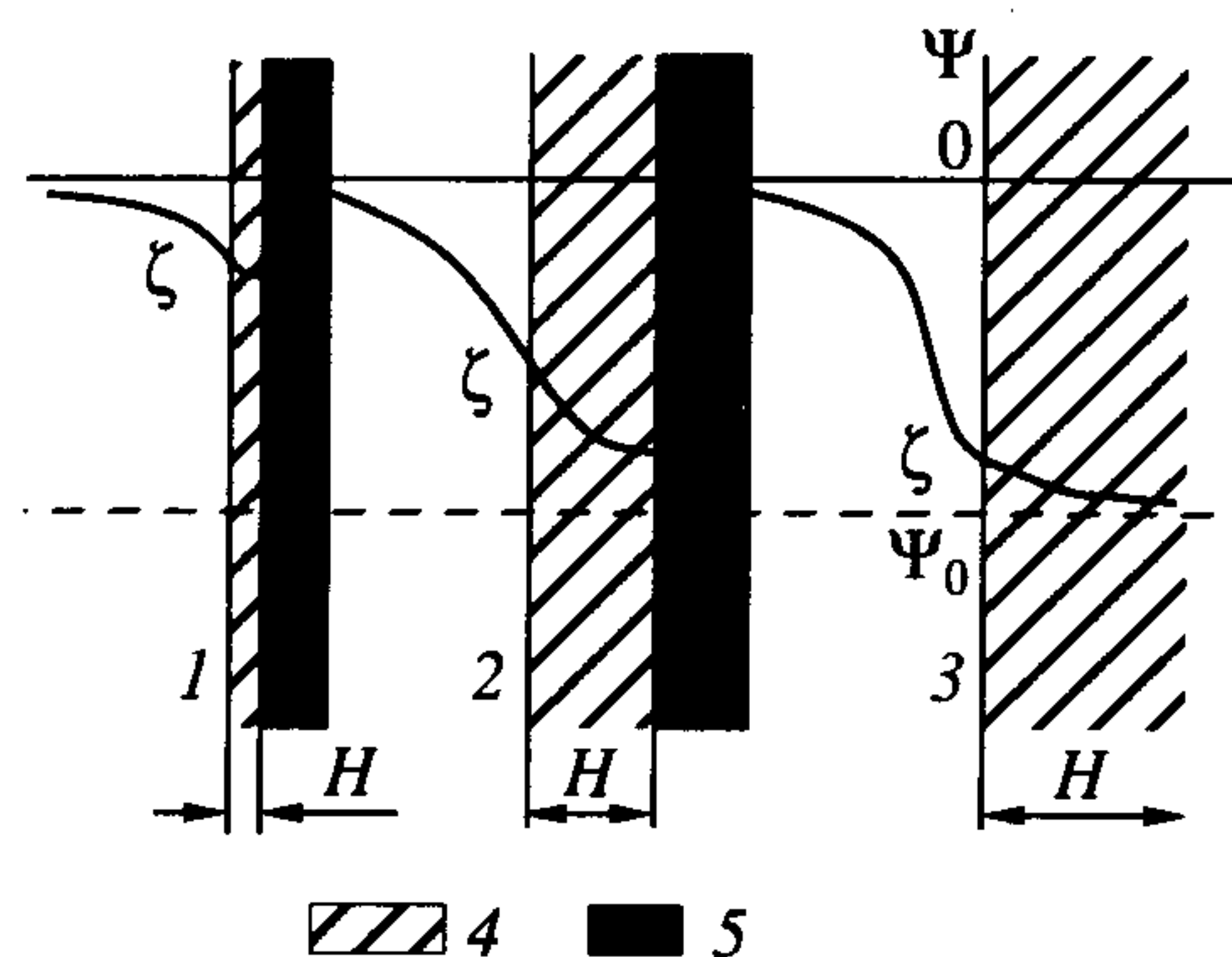


Рис. 1. Распределение потенциала в поверхностном слое: 1 – тонкий изопотенциальный гель-слой; 2 – гель-слой промежуточной толщины; 3 – неограниченно толстый гель-слой; 4 – гель-слой; 5 – непроницаемый для ионов объем частицы.

ионов, имеющих низкое сродство. Уравнение для доннановского потенциала Ψ_D имеет вид

$$\sum z_i A_i(\Psi_D) = 0. \quad (5)$$

Даже в том случае, когда потенциал внутри поверхностного слоя умеренной толщины не достигает значения доннановского потенциала (рис. 1), последний остается важным и удобным параметром, определяющим свойства поверхностного слоя.

Если толщина поверхностного слоя намного меньше толщины ДС, то потенциал внутри такого слоя практически постоянен (формально это следует из условия отсутствия поверхностного заряда на границе твердое тело–гель-слой, т.е. равенства нулю производной от потенциала в этой точке). Такой поверхностный слой можно называть изопотенциальным.

ИЗОПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ: КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Итак, в изопотенциальном поверхностном слое потенциал равен ζ -потенциалу и всегда меньше по абсолютной величине, чем доннановский потенциал. Этому соответствует более или менее значительное превалирование концентрации потенциалопределяющих ионов (которые в диффузной части ДС являются коионами) над концентрацией противоионов. Насколько велико будет это неравенство – зависит от отношения адсорбционных сродств ко- и противоионов. Большому отношению сродств соответствует высокий ζ -потенциал и высокое отношение концентраций; практически можно говорить, что в этом случае противоions вообще исключаются из поверхностного слоя и его заряд определяется одними коионами. При малом различии сродств ζ -потенциал невелик, концентрации ко- и противоионов различаются незначительно, т.е. имеется квазиэквивалентная адсорбция [8].

Чтобы ДПП вообще могла иметь место, необходимо предположить, что адсорбированные в поверхностном слое ионы имели ненулевую подвижность. На наш взгляд, нет априорных оснований отвергать возможность такой подвижности как для коионов, так и для противоионов. Для упрощения анализа мы будем полагать, что все эти подвижности одинаковы: $D_{is} = D_s$. В таком случае ДПП пропорциональна сумме абсолютных величин зарядов всех адсорбированных ионов (а при наличии только 1-зарядных ионов – сумме адсорбций для всех сортов ионов).

Таким образом, при высоком ζ -потенциале ДПП пропорциональна заряду поверхностного слоя; но этот заряд, в свою очередь, равен электрокинетическому заряду диффузной части ДЭС, а этот последний заряд определяет бикермановскую составляющую общей поверхностной проводимости. Таким образом, можно ожидать, что для достаточно сильно заряженных частиц ДПП будет в лучшем случае соизмерима с бикермановской (БПП), более вероятно, что ДПП будет существенно меньше БПП в силу малой подвижности ионов в поверхностном слое.

При низком ζ -потенциале, когда возможна квазиэквивалентная адсорбция, сумма адсорбций может существенно превышать их разность, т.е. заряд поверхностного слоя, равный электрокинетическому заряду, может составлять лишь малую часть общего числа носителей заряда в поверхностном слое. В этой ситуации возможно решительное доминирование ДПП над бикермановской, и измерение ПП несет прямую информацию о свойствах самого поверхностного слоя.

Итак, для изучения ПП частицы с тонким изопотенциальным поверхностным слоем ситуации с высоким и низким ζ -потенциалом существенно различны: при высоком ζ -потенциале можно ожидать доминирования БПП над ДПП, а при низком ζ -потенциале возможно преобладание ДПП над БПП. В следующем разделе мы придадим количественную форму этим качественным соображениям.

ИЗОПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ: КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Упростим общее уравнение адсорбции (3) за счет использования приближения Генри. Будем считать, что концентрации ионов настолько малы, что насыщением изотермы можно пренебречь:

$$A_i = Q_i K_i C_i e^{-z_i \Psi} = G_i C_i e^{-z_i \Psi}, \quad (6)$$

где $G_i = Q_i K_i$. Для дальнейшего упрощения будем полагать, что все ионы в системе имеют заряд либо +1, либо -1. (Эти упрощения позволяют выделить характерные черты задачи на фоне очень большого количества параметров, присущего нашей задаче в исходной постановке.) Обозначим

$$C_0 = \sum_{z_i = +1} C_i = \sum_{z_i = -1} C_i;$$

$$S^{\pm} = \sum_{z_i = \pm 1} G_i C_i; \quad T^{\pm} = \sum_{z_i = \pm 1} D_{is} G_i C_i.$$

Следует обратить внимание на очень сильное вырождение исходной задачи: при любом числе сортов ионов заряд поверхностного слоя выражается через 2 комбинированных параметра (S^+ и S^-), а ДПП – через 4 таких параметра (S^{\pm} и T^{\pm}), тогда как общее число параметров задачи равно $2N$. Такая особенность рассматриваемой задачи существенно затрудняет восстановление индивидуальных характеристик отдельных сортов ионов, так как обычно при анализе экспериментальных данных приходится учитывать не менее 4 сортов ионов (катион и анион фонового электролита, ионы водорода и гидроксиды).

Уравнение для ζ -потенциала мы получаем, приравняв заряд поверхностного слоя заряду диффузного ДЭС [8]:

$$\frac{4\pi F^2 H}{RT} (S^+ e^{-\zeta} - S^- e^{\zeta}) = 2\epsilon \kappa \text{sh} \zeta / 2 \quad (7)$$

или

$$\text{sh}(\Psi_D - \zeta) = v \text{sh} \zeta / 2; \quad v = \frac{2C_0}{\kappa H \sqrt{S^+ S^-}}. \quad (8)$$

При выводе (8) применили уравнение для доннановского потенциала (5), которое с использованием введенных выше обозначений приобретает вид

$$S^+ e^{-\Psi_D} = S^- e^{\Psi_D}; \quad \Psi_D = \frac{1}{2} \ln(S^+ / S^-).$$

Зависимость ζ -потенциала от параметров Ψ_D и v показана на рис. 2. Мы видим, что при $v = 1$ эта

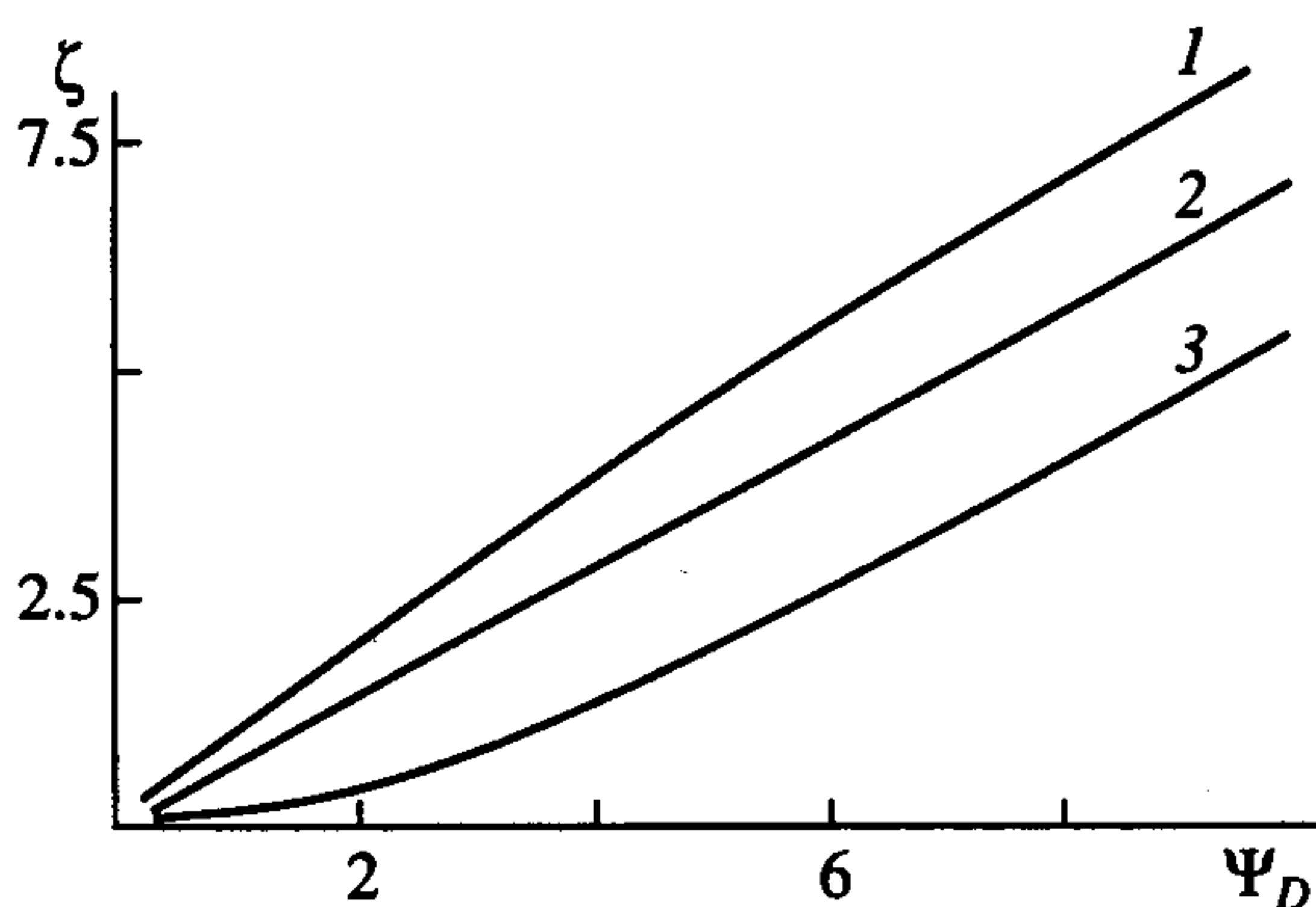


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала тонкого поверхностного слоя от доннановского потенциала и параметра v : $v = 0.1$ (1); 1 (2); и 10 (3).

зависимость линейна; при постоянном доннановском потенциале ζ -потенциал растет с уменьшением v , т.е. с ростом толщины поверхностного слоя.

Выражение для ДПП приобретает вид

$$K_{SA} = \frac{F^2 H}{RT} (T^+ e^{-\zeta} + T^- e^{\zeta}) = \frac{2F^2 H D_s}{RT} \sqrt{S^+ S^-} \operatorname{ch}(\Psi_D - \zeta), \quad (9)$$

а бикермановская составляющая ПП (1) примет вид

$$K_{SB} = \frac{4F^2 C_0 D}{RT\kappa} - (\operatorname{ch}\zeta/2 - 1), \quad (10)$$

(здесь дополнительно предположено, что все объемные коэффициенты диффузии равны: $D_i = D$).

Отношение этих двух частей ПП равно

$$\frac{K_{SA}}{K_{SB}} = \frac{D_s \operatorname{ch}(\Psi_D - \zeta)}{Dv (\operatorname{ch}\zeta/2 - 1)} = \frac{D_s \sqrt{1 + v^2 \operatorname{sh}^2 \zeta/2}}{Dv (\operatorname{ch}\zeta/2 - 1)}, \quad (11)$$

(последнее равенство получено с учетом (7)). Предельное значение этого отношения при высоком ζ -потенциале равно

$$\left. \frac{K_{SA}}{K_{SB}} \right|_{\zeta \gg 1} = \frac{D_s}{D}.$$

Таким образом, ДПП тонкого сильно заряженного поверхностного слоя всегда меньше БПП диффузного ДЭС. При произвольных значениях Ψ_D график зависимости (11) показан на рис. 3. Здесь даны кривые, соответствующие изменению параметра v в 100 раз, т.е. концентрации в 10000 раз. Это приводит, однако, к весьма незначительным вариациям в отношении K_{SA}/K_{SB} : отношение наибольшего из вычисленных значений к наименьшему не превышает 5 (при $\zeta = 0.25$). Таким образом, можно приближенно полагать, что приведенное на рис. 3 отношение вообще не зависит от концентрации электролита и определяется только доннановским потенциалом, т.е. соотношением адсорбционных сродств. Из рис. 3 видно, что бикермановская составляющая ПП доминирует при $\zeta > 2$, а ДПП – при $\zeta < 2$ (это отношение неограниченно возрастает с уменьшением v , так как в изоэлектрической точке БПП равна нулю, а ДПП имеет конечное значение).

Рассмотрим более детально поведение величин K_{SA} и K_{SB} (рис. 4, 5). Если рассматривать их как функции ζ -потенциала, то БПП, естественно, не зависит от параметра v , который характеризует внутренние свойства поверхностного слоя. Эта величина возрастает пропорционально ζ^2 при низких ζ -потенциалах и пропорционально $e^{\zeta/2}$ – при высоких ζ . Этим предельным случаям соответствуют два линейных участка на графике рис. 4 в полулогарифмических координатах.

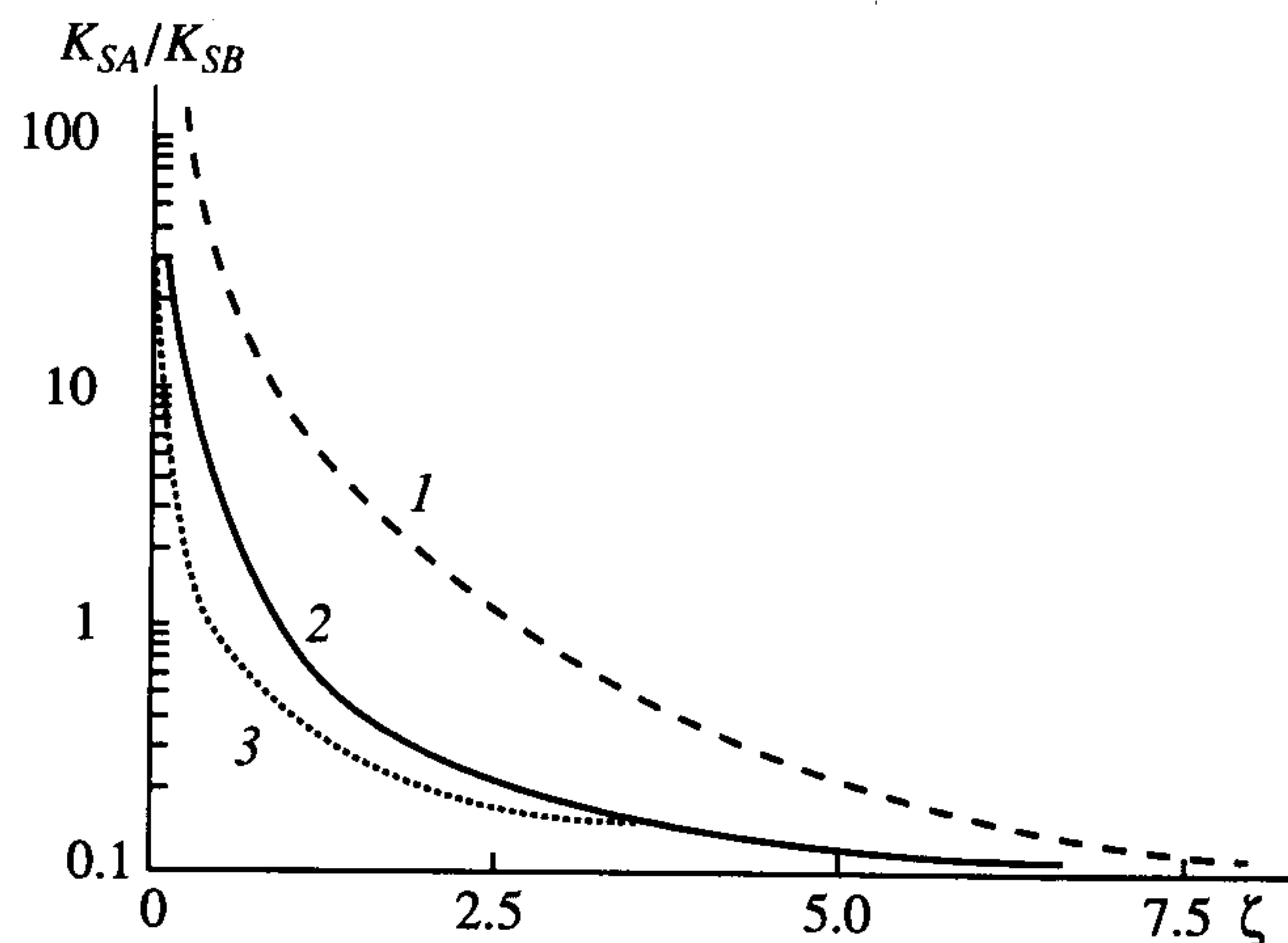


Рис. 3. Зависимость отношения дополнительной ПП K_{SA} к бикермановской ПП K_{SB} от ζ -потенциала и параметра v : $v = 0.1$ (1); 1 (2) и 10 (3).

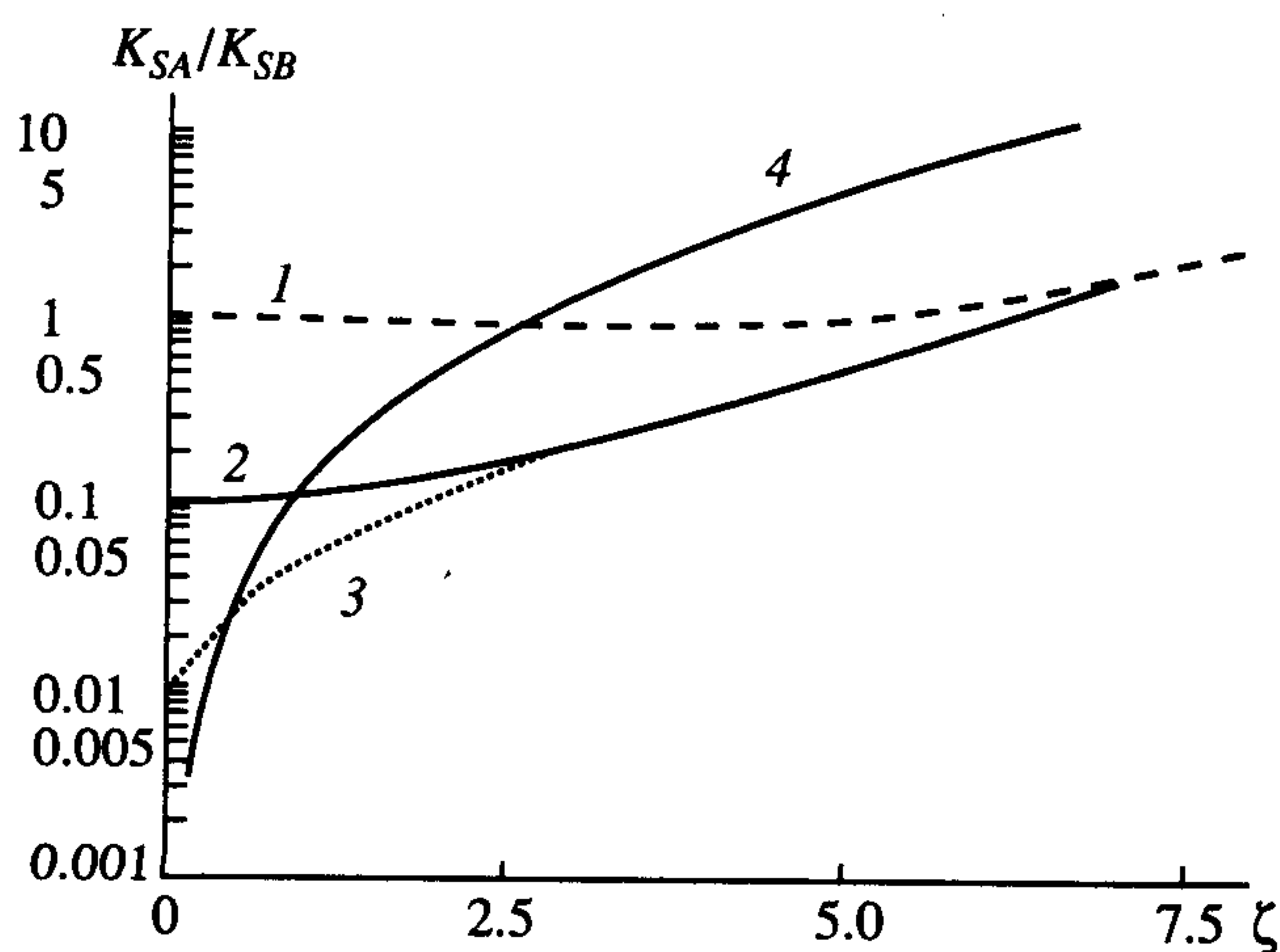


Рис. 4. Зависимость ДПП K_{SA} (1 - 3) и бикермановской ПП K_{SB} (4) от ζ -потенциала и параметра v : 0.1 (1); 1 (2) и 10 (3).

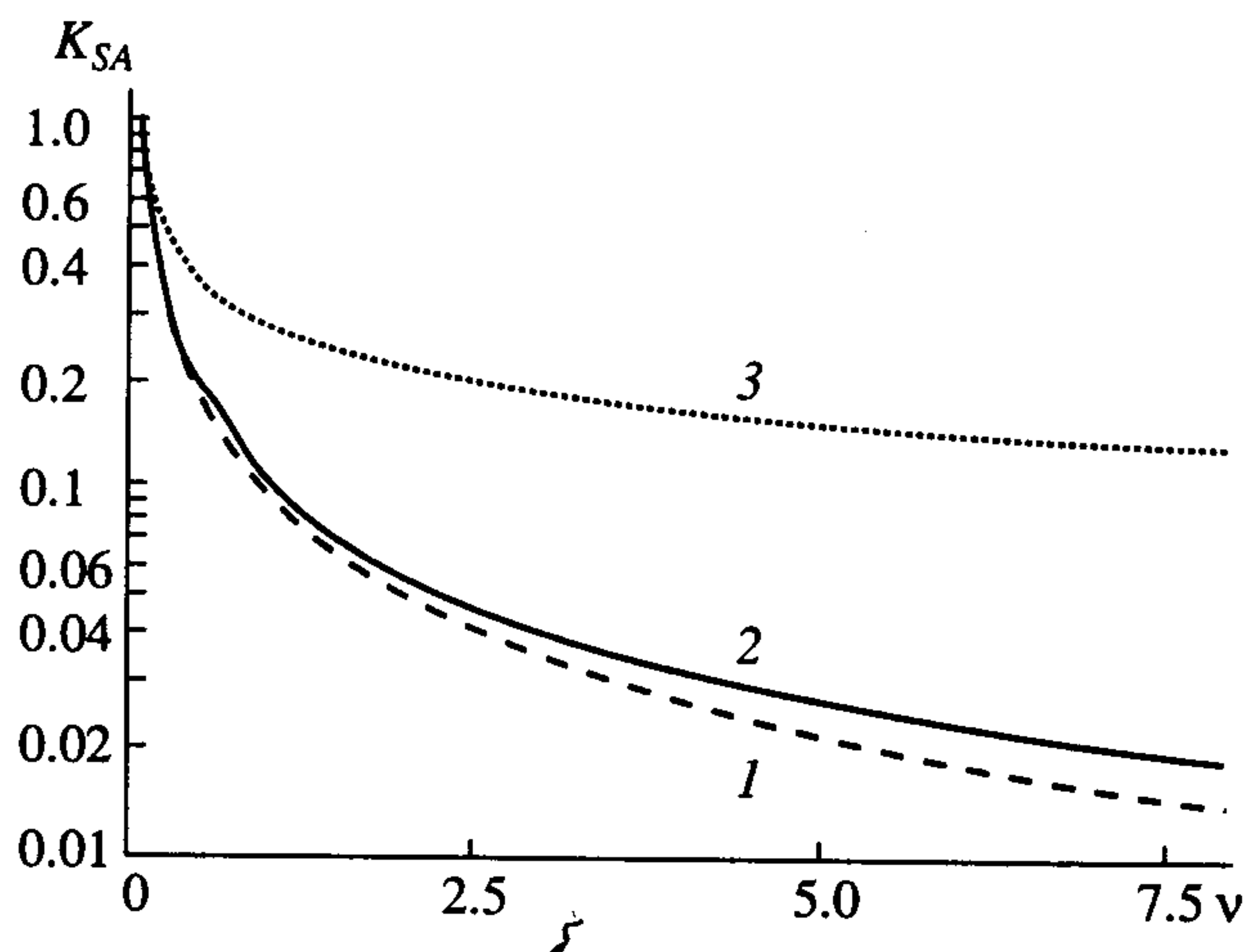


Рис. 5. Зависимость ДПП K_{SA} от параметра v и доннановского потенциала: $\Psi_D = 0.25$ (1); 1 (2) и 5 (3).

Величина ДПП очевидным образом зависит от коэффициента диффузии ионов в поверхностном слое (для удобства анализа мы зададимся значением $D_s/D = 0.1$; на графиках эта зависимость не показана). Гораздо более сложный характер носит зависимость ДПП от параметра v (рис. 5), который не имеет наглядного физического смысла. v медленно возрастает при уменьшении концентрации C_0 , возрастает при уменьшении толщины поверхностного слоя и медленно убывает при возрастании констант Генри G^\pm . Из рис. 5 видно, что ДПП возрастает при уменьшении v ; это увеличение особенно чувствительно при малых v . В общем можно сказать, что увеличение толщины слоя повышает ДПП.

ИЗОПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ И ДРУГИЕ МОДЕЛИ

Модель тонкого изопотенциального поверхностного слоя, в котором адсорбируются потенциалопределяющие ионы, не является единственно возможной моделью, обладающей ДПП. В научной литературе рассматриваются модель заряженного адсорбционного монослоя [2] и модель мозаично заряженной поверхности [9 - 11].

Формально модели монослоя и тонкого поверхностного слоя не различаются, так как в обеих моделях все адсорбирующиеся ионы находятся в равных условиях, при одном и том же потенциале. Различие между ними – содержательное: если в модели монослоя максимальный заряд (и, следовательно, максимальная ДПП) ограничен стехиометрической емкостью монослоя (для кварца это $\sim 20 \text{ \AA}^2$ на один ион [6]), то поверхностный слой малой, но конечной толщины может нести практически любой заряд. Важно отметить, что модель монослоя не имеет свободного параметра, за счет которого она могла бы обеспечивать высокую ДПП независимо от значения потенциала поверхности. Это означает, что при высоких потенциалах поверхности ДПП жестко привязана к значению БПП; таким образом, одновременная фиксация высокого ζ -потенциала и высокой ДПП достаточна для однозначного утверждения, что мы имеем дело не с монослоем (не с тонким поверхностным слоем).

Модель мозаично заряженной поверхности призвана объяснить ДПП, наблюдаемую вблизи изоэлектрической точки, при очень низких ζ -потенциалах. Согласно представлениям А.Н. Жукова, для этого необходимо предположить наличие на поверхности фиксированных зарядов различных знаков в почти равных количествах (что обеспечивает низкий потенциал поверхности); диффузные обкладки, окружающие эти фиксированные заряды, создают ПП по бикермановскому механизму, величина которой определяет-

ся общей адсорбцией ионов всех сортов, а не средним потенциалом поверхности. Математическая теория, соответствующая этой модели, весьма сложна из-за необходимости детально рассматривать поляризацию каждого отдельного фиксированного заряда. На наш взгляд, рассматриваемая в данной работе модель, допускающая квазиэквивалентную адсорбцию и конечную ПП при низком поверхностном потенциале, может служить разумной альтернативой модели мозаичного заряда. Физически квазиэквивалентная адсорбция неявно предполагает мозаичность поверхностного заряда с размером мозаики порядка расстояния между адсорбированными ионами; роль же концентрационной поляризации отдельных адсорбированных ионов снижается при повышении адсорбции и уменьшении размера мозаичных участков. Поэтому нам представляется, что эти две модели можно рассматривать как независимые приближения, основанные на близких физических представлениях. Изучение соотношения между ними может стать предметом отдельной работы.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЯ ДПП

Основные методы измерения ПП – это кондуктометрия, фиксирующая вклад частиц в общую электропроводность суспензии, и низкочастотная диэлектрическая дисперсия (НДД), в которой измеряется частотная зависимость вклада частиц в диэлектрическую проницаемость суспензии. Теоретические модели, нужные для восстановления значения феноменологического параметра – поверхностной проводимости – из этих измерений, хорошо развиты для частиц с тонким двойным электрическим слоем ($ka > 30$, где a – радиус сферической частицы). Теория кондуктометрии показывает, что величина ПП входит в измеряемый эффект через параметр Rel :

$$Rel = K_s / (Ka),$$

где K – электропроводность дисперсионной среды. Так как величина Rel в формулы теории кондуктометрии входит через многочлены, очень малые величины Rel необнаружимы на фоне вклада объемной проводимости, а очень большие Rel слабо различимы из-за насыщения. Практически можно считать, что кондуктометрия может уверенно определить значение Rel , если последнее находится в пределах $0.2 < Rel < 5$.

Обозначим через \tilde{K}_s безразмерную ПП:

$$K_s = \tilde{K}_s K / \kappa,$$

тогда выражение для Rel примет вид

$$Rel = \tilde{K}_s / (ka),$$

неравенству $Rel > 0.2$ соответствует неравенство:

$$\tilde{K}_s \geq 0.2ka \geq 6,$$

это минимальная величина ПП, которая может уверенно определяться методом кондуктометрии.

Иной зависимостью этой поверхностной проводимости характеризуется эффект НДД. Согласно [12], максимальное относительное увеличение диэлектрической проницаемости суспензии $\Delta\epsilon/\epsilon$ равно

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{9}{16} \alpha (ka)^2 \frac{\text{Rel}^2}{(1 + \text{Rel})^2},$$

где α – объемная доля частиц. Учитывая, что линейность зависимости величины $\Delta\epsilon/\sigma$ от объемной доли сохраняется до значения $\alpha = 0.1$ и задавшись минимально измеримой величиной $\Delta\epsilon/\epsilon = 0.001$, получим

$$\tilde{K}_s \geq 0.1.$$

Таким образом, эффект НДД намного более чувствителен к малым значениям ПП, что дает ему значительные преимущества, особенно при относительно высоких концентрациях электролита.

ДПП АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

Область применимости изложенной выше теории не ограничивается классическими коллоидными объектами (окислами); весьма значительный интерес с точки зрения описания поверхностного слоя и, в частности, ДПП представляют биокolloидные объекты. Последние можно рассматривать как непроницаемые для ионов поверхности, покрытые более или менее толстым слоем полиэлектролита. В этой области, как и в изучении свойств пористой поверхности вообще, впереди идут работы по изучению строения равновесного ДЭС [13]. В этой работе строение ДЭС рассмотрено в более общей и сложной постановке, чем в нашей статье: учитывается возможность существования фиксированных (не зависящих от концентрации ионов в растворе) зарядов как на поверхности твердого тела–гель, так и в объеме геля. Авторы приходят к выводу, что при изучении адсорбционного слоя полиэлектролита случай малого скачка потенциала по адсорбционному слою является реалистическим. В нашей работе указанный скачок считается пренебрежимо малым; принятая нами модель формирования заряда гель-слоя, осно-

ванная на представлении о равновесном обмене ионами между раствором и гелем, непосредственно применима к амфолитам и слабодиссоциированным полиэлектролитам, каковыми являются большинство белков и других полиэлектролитов биологического происхождения. Подбор параметров рассматриваемой нами модели, соответствующих адсорбционным слоям полиэлектролитов, и детальное изучение выявленных случаев может стать предметом отдельного сообщения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Международную ассоциацию содействия сотрудничеству с учеными из независимых государств бывшего Советского Союза и Госкомитет науки и техники Украины за финансирование этого исследования. Один из авторов (С.С.Д.) благодарит Мейнский университет и Penkem Inc (США) за помощь в проведении исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bickerman J. // Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 154.
2. Kijlstra J., van Leuven M.D., Lyklema J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 3441; Rosen L.A., Baygents J.C., Saville D.A. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 4183.
3. Духин С.С., Семенихин Н.М. // Коллоид. журн. 1970. Т. 18. № 3. С. 366.
4. Lyklema J. // J. Electroanal. Chem. 1968. V. 18. P. 341.
5. Perram J., Hunter R., Wright H. // Austral. J. Chem. 1974. V. 27. P. 461.
6. Klein J. // Colloids Surfaces. 1990. V. 51. P. 371.
7. Healy T., White L. // Adv. Colloid Interface Sci. 1978. V. 9. P. 303.
8. Мартынов Г.А. // Коллоид. журн. 1978. Т. 46. № 6. С. 958.
9. Жуков А.Н. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 1. С. 122.
10. Жуков А.Н., Варжель В.И. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 1. С. 450.
11. Жуков А.Н., Варжель В.И. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 2. С. 399.
12. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наук. думка, 1972.
13. Мищук Н.А., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 276.